

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
30. APRIL 1953

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENT SCHRIFT

Nr 875 045

KLASSE 12 a GRUPPE 26 01

ph 39744 IV c / 12 a D

Alan Ramm Stiles, Denham Harman und
Frederick Farlow Rust, San Francisco (V. St. A.)
sind als Erfinder genannt worden

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag

Verfahren zur Herstellung organischer Phosphinate oder Phosphonate

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 8. April 1949 an

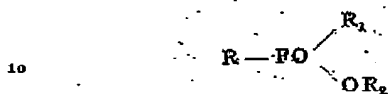
Patentanmeldung bekanntgemacht am 4. September 1932

Patenterteilung bekanntgemacht am 19. März 1953

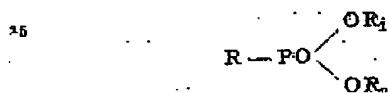
Die Priorität der Anmeldung in den V. St. v. Amerika vom 12. April 1948 ist in Anspruch genommen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, durch das organische Phosphonate und Phosphinate in Form ihrer Ester, Säuren und Salze in einem einzigen Arbeitsschritt aus billigen, leicht verfügbaren Ausgangsstoffen hergestellt werden können.

Die Phosphinate weisen die allgemeine Formel



die Phosphonate die allgemeine Formel



auf. Hierin bedeuten R ein organisches Radikal, R₁ und R₂ Wasserstoff oder organische Radikale, ferner bei Phosphonaten auch salzbildende Reste, während bei Phosphinaten nur R₂ ein salzbildender Rest sein kann.

Es ist bekannt, daß zahlreiche Derivate organischer Phosphon- und Phosphinsäuren wirtschaftlich sehr wertvoll sind und für die verschiedensten Zwecke nutzbringend anwendbar sind. Beispielsweise stellen Phosphonate und Phosphinate ebenso wie deren Säuren und Salze wirksame Netzmittel und Reinigungsmittel, Weichmacher für zahlreiche plastische Stoffe und Harze, Bindemittel für Asphalt und ähnliche Stoffe, Schmiermittel und Schmiermittelzusätze, Korrosionsverhinderungsmittel, Imprägnierungsmittel für den Schutz gegen Feuer, in Landwirtschaft und Haushalt verwertbare Chemikalien, ferner Schädlingsbekämpfungsmittel und Seuchenbekämpfungsmittel dar.

875 045

Wegen ihres großen wirtschaftlichen Wertes sind zahlreiche Herstellungsverfahren für organische Phosphonate und Phosphinate entwickelt worden. Diese Verfahren sind sehr verschieden. Bei fast allen benutzt man aber die Reaktionen von Phosphorhalogenverbindungen, um Bindungen von Kohlenstoff an Phosphor zu erhalten. Es ist schon seit langem bekannt, daß man solche Bindungen erzielen kann, indem man Alkylhalogenide mit Phosphin reagieren läßt oder Grignard-Reagenzien anwendet. Doch sind solche Verfahren in technischem Ausmaß nicht durchführbar. Man weiß auch, daß gewisse aromatische Phosphonate und Phosphinate erhalten werden können, indem man Benzol mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhitzt oder das Gemisch der Dämpfe durch ein auf Rotglut erhitztes Rohr hindurchleitet, wobei sich ein Derivat des Phosphins, Phenylphosphordichlorid, bildet; das zur Phosphinsäure hydrolysiert werden kann, die ihrerseits dann durch Wasserstoffperoxyd oder andere Oxydationsmittel zu Phosphonsäure oxydierbar ist. Dieses Verfahren ist jedoch nicht für die Herstellung der entsprechenden aliphatischen Verbindungen geeignet. Die wahrscheinlich bekannteste Methode zur Herstellung von Phosphonaten oder Phosphinaten ist die Umsetzung von Phosphortrichlorid mit einem Alkohol oder vorzugsweise einem Alkylalkoholat unter Bildung eines Trialkylphosphits und die Umlagerung des Phosphits zu einem Dialkylphosphonat durch Umsetzung mit einem Alkylhalogenid. Dieses Verfahren ist umständlich; nach Arbuzow [J. allg. Chem. (USSR) 4, 898 bis 900 (1934)] hängen die Ausbeuten wesentlich von der Größe und Struktur des Alkylradikals, dem Charakter des Halogenids, den angewendeten Mengen und der Reaktionstemperatur ab. Eine spätere Arbeit von Kharasch, Jensen und Urry, [J. Am. Chem. Soc. 67, 1864 (1945)] und die amerikanische Patentschrift 2 425 766 weisen darauf hin, daß Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid zu Olefinen umgesetzt werden können, um Verbindungen von der Art RCH_2CHCl_2 oder $RCHClCH_2Cl$ zu erzeugen, aus denen dann ungesättigte Phosphonate durch Behandlung der phosphorhaltigen Alkylhalogenide mit Phosphorperoxyd gewonnen werden können. Phosphortrichlorid addiert sich bekanntlich an die Doppelbindungen einer Carbonylverbindung; mittels dieser Reaktion kann eine beschränkte Klasse von phosphorhaltigen Verbindungen, nämlich die α -Oxyalkanphosphonate, erhalten werden.

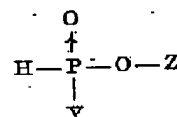
Das Problem der Herstellung von organischen Phosphonaten oder Phosphinaten auf einem praktisch durchführbaren Wege, der zur Herstellung von Verbindungen verschiedenartiger Strukturen anwendbar ist, blieb jedoch bisher ungelöst.

Die Erfindung bringt ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von Phosphinaten oder Phosphonaten. Dabei arbeitet man mit einem einzigen Verfahrensschritt und benötigt nur eine Olefinverbindung und eine Verbindung, welche die Gruppe $(H-P \rightarrow O)$ enthält.

Die Erfindung gründet sich auf die Erkenntnis, daß Verbindungen, welche in ihren Molekülen die Gruppe $(H-P \rightarrow O)$ enthalten, d. h. Verbindungen, welche

ein Phosphoratom mit der Koordinationszahl 4 enthalten, bei dem eine der Koordinationsstellen durch ein Wasserstoffatom, eine durch ein nur an den Phosphor gebundenes Sauerstoffatom und der Rest durch einwertige Atome oder durch mehrwertige Atome besetzt ist, bei denen alle Valenzen mit Ausnahme einer Valenz durch andere Gruppen oder Atome abgesättigt sind, eine ungewöhnliche Reaktion allgemeinen Charakters durchführen, wenn sie in der gleichen Phase eines Reaktionssystems mit einer organischen Verbindung zusammen sind, die eine olefinische Doppelbindung enthält, und mit einem freien Radikal in Berührung stehen. Es wird dann eine Reaktion zwischen der Verbindung, welche die $(H-P \rightarrow O)$ -Gruppe enthält und der olefinischen Verbindung eingeleitet, die zur Bildung von Verbindungen führt, welche die Gruppe $(C-C-P \rightarrow O)$ enthalten, wobei die restlichen Valenzen des Kohlenstoffs und des Phosphors durch einwertige Atome oder Gruppen abgesättigt sind.

Zur Erläuterung dieser Reaktion seien als Beispiele von geeigneten, die $(H-P \rightarrow O)$ -Gruppe enthaltenden Verbindungen die folgenden genannt: Unterphosphorige Säure, Natriumhypophosphit, Calciumhypophosphit, Ammoniumhypophosphit, Äthylhypophosphit, Cyclohexylhypophosphit, Benzylhypophosphit, Tolyhypophosphit, Butylpropan-2-phosphinat, Butanphosphinsäure, Ammoniumbenzolphosphinat, phosphorige Säure, saures Kaliumphosphit, Lithiumphosphit, Bariumphosphit, Mono-tert-butylphosphit, Diisamylphosphit, Monotolylphosphit und Dibutylphosphit. Eine bevorzugte Klasse von die $(H-P \rightarrow O)$ -Gruppe enthaltenden Verbindungen besteht aus Verbindungen der allgemeinen Formel



bei denen Z ein einwertiges Kohlenwasserstoffradikal ohne aliphatische Mehrfachbindungen oder ein einwertiges anorganisches Kation darstellt, und Y ein Wasserstoffatom, ein einwertiges Kohlenwasserstoffradikal ohne aliphatische Mehrfachbindungen oder die Gruppe $-OZ$ bedeutet, wobei Z wie oben definiert ist. Zur Erläuterung können als Beispiele dieser bevorzugten Klasse unter anderem angegeben werden die Salze der unterphosphorigen Säure, wie Natriumhypophosphit, die Ester der unterphosphorigen Säure, wie Butylhypophosphit, die Ester von Phosphinsäuren, wie Hexanphosphinsäurepropylester, die Mono- und Diester der phosphorigen Säure, wie Monobutylphosphit und Dibutylphosphit, und die Salze der phosphorigen Säure, wie Natriumphosphit.

Eine für die Herstellung organischer Phosphinate besonders bevorzugte Unterklasse der die $(H-P \rightarrow O)$ -Gruppe enthaltenden Verbindungen umfaßt die Ammonium- und Alkalisalze der unterphosphorigen Säure, wie Ammonium-, Kalium-, Natrium- oder Lithiumhypophosphit. So wurde gefunden, daß man

875 045

3

Natriumhypophosphit unmittelbar mit Olefinen von sogar 14 Kohlenstoffatomen im Molekül umsetzen und dabei erfindungsgemäß in einem einzigen Verfahrensschritt bei fast quantitativer Ausbeute wasserlösliche organische Phosphinate gewinnen kann, die wertvolle Reinigungsmittel darstellen.

Eine für die Herstellung von Phosphonaten besonders bevorzugte Unterklasse von die (E—P→O)-Gruppe enthaltenden Verbindungen umfaßt die Dialkylphosphite, bei denen jedes Alkylradikal bis ungefähr 8 Kohlenstoffatome enthält, beispielsweise Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl-phosphite. Durch Änderung des Molverhältnisses von Olefinverbindung zu Phosphit kann man für die Dialkylphosphite Additionsreaktionen bewirken, bei denen eine Phosphitestergruppe sich an ein organisches Radikal anlagert, das aus 1 bis 3 oder mehr Molekülen der Olefinverbindung besteht.

Die die (E—P→O)-Gruppe enthaltenden Verbindungen werden erfindungsgemäß irgendeiner, bei Temperaturen über 0° stabilen organischen Verbindung mit einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen zugesetzt.

Olefinverbindungen, die allgemein für das vorliegende Verfahren bevorzugt werden, sind unter anderem Kohlenwasserstoffe, Äther, Alkohole, Sulfide, Disulfide und Ester. Insbesondere werden die Alkene, Dialkenyläther, Alkenole und Alkylalkenoate bevorzugt, weil bei ihnen fast keine Nebenreaktionen auftreten.

Als Beispiele seien genannt von Kohlenwasserstoffen: Buten, Propylen, Hexen, Hepten, Octen, Decen, Cyclohexen, Butenylbenzol, Cyclopenten, Styrol, α -Methylstyrol und Eikosen; Äther, wie Diallyläther, Vinylmethyläther, Vinylbutyläther, Dipentenyläther, Allylcyclohexyläther, Diheptenyläther, Vinylbenzyläther, Methylcyclohexenyläther, Butylvinylphenyläther und Disopropenyläther; Alkohole, wie Allylalkohol, Crotylalkohol, Tiglylalkohol, Cyclohexenol, Oleylalkohol, 2-Eikosen-1-ol, β - oder γ -Chlorallylalkohol; Ester, wie Äthylcrotonat, Butylpentenoat, Methylcinnamat, Allylacetat, Cyclohexenylbenzoat und Vinylstearat, ferner Acrylsäure, Dialkylsulfid, 1, 3-Dichlorpropen, Crotylmercaptan, 1, 3, 3-Tri-methyl-1-cyclohexen.

Olefine sind deshalb besonders geeignet, weil sie billig sind und aus ihnen nach dem neuen Verfahren wertvolle Verbindungen hergestellt werden können. Die 1-Olefine weisen beim vorliegenden Verfahren eine etwas größere Reaktionsgeschwindigkeit auf als die anderen Olefine.

Die Additionsreaktion wird in inniger Berührung mit freien Radikalen mit den reagierenden Verbindungen eingeleitet.

Freie Radikale, die eine verhältnismäßig neue Klasse von äußerst reaktionsfähigen organischen Verbindungen darstellen, sind neuerlich definiert worden als Komplexe anomaler Wertigkeit, welche Additions-eigenschaften besitzen, aber keine elektrische Ladung tragen und keine Ionen sind. Gewisse freie Radikale sind verhältnismäßig stabil; beispielsweise sind die Tri-p-tolylmethyl-Radikale in Pentanlösung über mehrere Stunden beständig. Man kann daher die

Additionsreaktion einleiten, indem man der Mischung der reagierenden Stoffe solche freien Radikale zugesetzt.

Im allgemeinen wird vorzugsweise so vorgegangen, daß die freien Radikale in dem Reaktionssystem gebildet werden, in welchem die die (H—P→O)-Gruppe enthaltende Verbindung und die Olefinverbindung anwesend sind. Die freien Radikale werden entweder durch thermochemische oder durch photochemische Dissoziation einer Reaktionskomponente gebildet. Da jede organische Verbindung Lichtwellen einer gewissen Frequenz absorbiert, kann man in gewissen Fällen die Reaktion zwischen der Phosphorverbindung und der Olefinverbindung dadurch einleiten, daß man das Gemisch beider Lichtwellen einer solchen Frequenz aussetzt, daß die Phosphorverbindung zu freien Radikalen dissoziiert. Wirksamer ist es aber und ermöglicht eine bessere Überwachung der Reaktion, wenn man zur Bildung der freien Radikale eine Verbindung hinzufügt, die im folgenden als der Reaktionsinitiator bezeichnet wird.

Als Reaktionsinitiatoren für das vorliegende Verfahren sind unter anderem Verbindungen geeignet, die bei Temperaturen zwischen 0 und 200° unter dem Einfluß von chemisch wirksamem Licht leicht in freie Radikale dissoziieren oder welche unter Einwirkung einer Temperatur in dem angegebenen Bereich sogar in Abwesenheit von chemisch wirksamem Licht leicht dissoziiert werden. Zur Erläuterung werden als Beispiele für Verbindungen, die diese Eigenschaften besitzen, unter anderem genannt: die positiven Halogenverbindungen, wie Calciumhypochlorit, Natrium-N-Chlor-p-toluolsulfonamid und Natrium-N-Chlorbenzolsulfonamid, Metallalkyl- und -arylverbindungen, wie Bleitetraäthyl und Bleitetraphenyl, Carbonylverbindungen, wie Aceton, Methyläthylketon und Benzaldehyd, und die organischen Peroxyde, wie Di-tert.-butylperoxyd, tert.-Butylhydroperoxyd, tert.-Butylperbenzoat, 2, 2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan und Benzoylperoxyd.

Die Menge des Reaktionsinitiators kann in Abhängigkeit von dem Charakter des jeweiligen Initiators in weiten Grenzen variieren. Wird ein Lösungsmittel, wie Aceton, verwendet, um die Reaktion durch seine fotochemische angeregte Dissoziation einzuleiten, so kann es in verhältnismäßig großer Menge verwendet werden, so daß es gleichzeitig als Lösungsmittel für die reagierenden Stoffe dient; die Reaktion kann durch Stärke und Menge des eingestrahlichten Lichtes (innerhalb der Dissoziationsbande des Acetons) gesteuert werden. Im allgemeinen werden etwa 0,5 bis 10 Molprozent Reaktionsinitiator, berechnet auf die Phosphorverbindung, angewendet.

Außer dem Reaktionsinitiator können in dem Reaktionssystem auch Lösungsmittel vorhanden sein. Es können fast alle üblichen Sauerstoff enthaltenden gesättigten Lösungsmittel oder Kohlenwasserstoffe, die frei von aliphatischen Mehrfachbindungen sind, verwendet werden. Als besonders geeignet haben sich die niedrigeren Alkanole, wie Methanol, Äthanol, ebenso flüssige Paraffinkohlenwasserstoffe, wie Pentan und Heptan, und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol, erwiesen. Die niedrigeren Carbonylverbindungen können sowohl als Lösungsmittel wie

875 045

als Reaktionsinitiator verwendet werden, da Carbonylverbindungen, wie Aceton, durch chemisch wirksames Licht leicht in freie Radikale dissoziiert werden.

Die die $(H-P \rightarrow O)$ -Gruppe enthaltenden Verbindungen sind verhältnismäßig wenig flüchtige Stoffe, und es ist daher im allgemeinen empfehlenswert, das Verfahren in der flüssigen Phase durchzuführen, wobei es natürlich am wirtschaftlichsten ist, bei Atmosphärendruck zu arbeiten. Ist jedoch eine Komponente der Mischung bei der Temperatur, bei der man die Reaktion durchzuführen wünscht, flüchtig, so kann man mit Überdruck arbeiten. Man kann auch in gewissen Fällen, beispielsweise wenn man die Reaktion in der Dampfphase durchzuführen wünscht, Unterdruck anwenden, wobei man verhältnismäßig hohe Temperaturen und einen Reaktionsinitiator anwendet, der sich zur Dissoziation in freie Radikale in der Dampfphase eignet.

Im allgemeinen beeinflußt die Temperatur die Addition der die $(H-P \rightarrow O)$ -Gruppe enthaltenden Verbindung an die olefinische Verbindung mit Hilfe des freien Radikals nicht wesentlich; sie kann bei so niedriger Temperatur, wie 0° und nach oben bis zu einer Temperatur vor sich gehen, bei der die in Reaktion befindlichen Stoffe oder ihre Additionsprodukte zersetzt werden. Zur Erzielung hoher Ausbeuten hat es sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, Temperaturen zwischen ungefähr 50 und 150° zu verwenden.

Dagegen hat es sich herausgestellt, daß die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion beeinflußt wird durch die Geschwindigkeit, mit der die freien Radikale eingebracht oder gebildet werden. Da die fotochemische Dissoziation einer Verbindung in freie Radikale im wesentlichen temperaturunabhängig ist, kann die Reaktion bei Verwendung eines fotochemisch dissoziierbaren Reaktionsinitiators bei beliebiger Temperatur durchgeführt werden, wenn auch Temperaturen zwischen ungefähr 0 und 200° empfehlenswert sind. Benutzt man einen thermochemisch dissoziierbaren Reaktionsinitiator, so beeinflußt die Reaktionstemperatur dessen Dissoziationsgeschwindigkeit wesentlich und dementsprechend auch die Geschwindigkeit, mit welcher in dem Reaktionsgemisch freie Radikale gebildet werden. Hierdurch wiederum wird in gewissen Grenzen die Geschwindigkeit der Additionsreaktion bestimmt. Bei der Verwendung dieser Initiatoren hängt daher die Erzielung einer optimalen Additions geschwindigkeit davon ab, daß man einen Initiator verwendet, bei dem die wirksamste Dissoziation bei einer Temperatur erfolgt, bei welcher die die $(H-P \rightarrow O)$ -Gruppe enthaltende Verbindung sich am schnellsten mit der verwendeten olefinischen Verbindung verbindet.

Im allgemeinen sind thermochemisch dissoziierbare Reaktionsinitiatoren vorzuziehen; die organischen Peroxyde bilden eine besonders bevorzugte Unterklasse, da sie leicht erhältlich sind und in jedem Fall ein praktisches Mittel darstellen, um freie Radikale mit hoher, aber regelbarer Geschwindigkeit in das Reaktionssystem bei einer Temperatur einzuführen, welche in den allgemein bevorzugten Grenzen von etwa 0 bis 200° liegt. Außerdem braucht man bei der Verwendung von organischen Peroxyden keine für den

Durchgang von Licht geeigneten besonderen Reaktionsbehälter zu verwenden.

Die amerikanische Patentschrift 2 379 218 beschreibt zahlreiche geeignete organische Peroxyde und die für deren Benutzung empfehlenswerten Temperaturbereiche, und zwar unter anderem

Diäthylpercarbonat	45 bis	70°	65
Äthylpercarbonat	50 -	80°	
Benzoylperoxyd	70 -	80°	
Acetylperoxyd	70 -	90°	
β -Chlorbenzoylperoxyd	85 -	95°	75
Methyl-n-amyloketonperoxyd	110 -	135°	
Methylisobutyloketonperoxyd	110 -	135°	
Methyl-n-propylketonperoxyd	115 -	140°	
Methyläthylketonperoxyd	115 -	140°	
Acetonperoxyd	125 -	150°	80
Äthylperoxyd	125 -	145°	
Methylisobutylperoxyd	130 -	150°	
Dicyclohexylperoxyd		150°	

Für das vorliegende Verfahren sind die organischen Peroxyde, welche zumindest ein mit 3 Kohlenstoffatomen und einer Peroxygruppe $(-O-O-)$ verbundenes Kohlenstoffatom enthalten und deren Dissoziationstemperaturen zwischen ungefähr 0 und 200° liegen, besonders geeignet. Organische Peroxyde dieser Klasse besitzen eine ungewöhnliche Stabilität gegenüber physikalischen Schockwirkungen und Lagerungsbedingungen, welche bei organischen Peroxyden anderer Struktur erhebliche Explosionsgefahr bieten würden. Zu den organischen Peroxyden der oben definierten Struktur gehören beispielsweise Perester, wie Di-tert.-butyl-diperoxyalat (empfehlenswerter Temperaturbereich 0 bis 40°), Di-tert.-butyl-diperoximalonat (empfehlenswerter Temperaturbereich 20 bis 60°) und tert.-Butylperbenzoat (empfehlenswerter Temperaturbereich 75 bis 115°); Di-tert.-alkylperoxyde, wie Di-tert.-butylperoxyd (empfehlenswerter Temperaturbereich 115 bis 150°) und tert.-Alkylperoxyalkane, wie 2, 2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan (empfehlenswerter Temperaturbereich 80 bis 120°).

Der Additionsprozeß gemäß der vorliegenden Erfindung kann kontinuierlich oder stufenweise durchgeführt werden; im allgemeinen können die nicht umgesetzten Stoffe leicht zurückgewonnen und zurückgeführt werden. Das Verfahren ist für Stoffe, die für gewöhnlich in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand vorliegen, geeignet, wobei man, wie oben beschrieben, erhöhte Drücke und/oder Lösungsmittel benutzt. Das Molekulargewicht oder die Anzahl von Atomen der die $(H-P \rightarrow O)$ -Gruppe enthaltenden Verbindung oder der Olefinverbindung ist im allgemeinen nicht wesentlich. Die Stoffe sollen innerhalb des angewendeten Temperaturbereiches stabil sein, es eignen sich daher für das Verfahren allgemein Olefinverbindungen und die $(H-P \rightarrow O)$ -Gruppe enthaltende Verbindungen, beide mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Das Verfahren weist einen besonderen wirtschaftlichen Vorteil dadurch auf, daß man im allgemeinen jede beliebige Art von Behälter verwenden kann, da die Reagenzien keine korrodierende Wirkung haben; in vielen Fällen genügt als Reaktionsbehälter einfach

875 045

5

ein Gefäß, in das man eine Flüssigkeit einfüllen und gegebenenfalls erhitzen kann.

- Das Verfahren bietet außer einer allgemeinen Methode für die Herstellung wertvoller Phosphonate und Phosphinate aus Olefinverbindungen, die eine große Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, auch die Möglichkeit, solche Verbindungen mit hohem Kohlenstoffatomgehalt aus Olefinverbindungen mit weniger Kohlenstoffatomen herzustellen. Beispielsweise wurde gemäß dem vorliegenden Verfahren 1-Hexen in Alkanphosphonate mit 6, 12 oder 18 Kohlenstoffatomen umgewandelt. Die Anzahl der Moleküle der Olefinverbindung, welche dazu gebracht werden können, sich mit einem einzigen Molekül der die (H—P→O)-Gruppe enthaltenden Verbindung zu vereinigen, kann, insbesondere wenn die letztere Verbindung ein Dialkylphosphit ist, in jedem Fall durch das Molarverhältnis der beiden Reaktionskomponenten gesteuert werden. Wünscht man eine Mol-auf-Mol-Addition, so verwendet man vorzugsweise ungefähr äquimolare Mengen der Reaktionsmittel oder die die (H—P→O)-Gruppe enthaltende Verbindung im Überschuß, wünscht man dagegen mehr als 1 Mol der olefinischen Komponente dem Erzeugnis einzuverleiben, so verwendet man vorzugsweise einen 2- oder 3fachen molaren Überschuß der olefinischen Komponente.

- Die folgenden Beispiele veranschaulichen das vorliegende Verfahren, wobei thermochemisch oder fotochemisch dissoziierbare Reaktionsinitiatoren angewendet werden.

Beispiel I

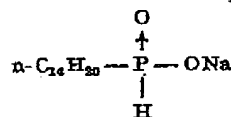
Herstellung von Natrium-Octan-1-phosphinat

- In einer geschlossenen druckfesten Behälter (eine Hydrierbombe aus rostfreiem Stahl) wurde ein Reaktionsgemisch aus 0,4 Mol Natriumhypophosphit (42,4 g), 0,4 Mol 1-Octen (44,8 g), 100 ccm Methanol als Lösungsmittel und 0,0018 Mol 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan (0,43 g) als Reaktionsinitiator eingebracht. Der Behälter wurde 2 Stunden unter ständigem Bewegen auf 120° gehalten. Nach dieser Zeit lagen die Reaktionserzeugnisse als farblose Flüssigkeit vor. Eine Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser auf 500 ccm bewirkte keine Schichtenbildung, was darauf hinwies, daß das Olefin zu 100% in das wasserlösliche Natrium-Octan-1-phosphinat umgewandelt worden war.

Beispiel II

Herstellung von Natrium-Tetradecan-1-phosphinat

Die Reaktion wurde nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren durchgeführt, wobei nur das 1-Octen gegen eine äquimolare Menge von 1-Tetradecen ersetzt wurde. Man erhielt nach 2 Stunden ein Reaktionsprodukt, welches durch Fällung mit Aceton ein weißes Pulver ergab, das 80% des kombinierten Gewichts der reagierenden Stoffe betrug. Das Pulver war locker, wachsähnlich und seifenartig, wies reinigende Eigenschaften auf und wurde durch die folgende Analyse als Natrium-Tetradecan-1-phosphinat erkannt.



Gefunden Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{PNa}$

	%		%
C	60,4	60,4	59,2
H	11,1	11,2	10,6
P	9,6	9,6	10,9

Beispiele III bis V

Herstellung von Dialkylalkan-1-phosphonaten

Die folgenden die (H—P→O)-Gruppe enthaltenden Verbindungen und Olefine wurden miteinander zur Reaktion gebracht, indem man ein Reaktionsgemisch, welches diese Verbindungen in den jeweiligen molekularen Verhältnissen enthielt, in Gegenwart von Di-tert.-butylperoxyd zum Einleiten der Reaktion in einer Menge von 5 Molprozent, gerechnet auf das Gewicht der Phosphorverbindung, 16 Stunden lang bei 120° in Bewegung hielt.

III. 1-Hexen (1,2 Mol) + Diäthylphosphit (0,7 Mol)

IV. 1-Octen (0,2 Mol) + Dibutylphosphit (0,1 Mol)

V. 1-Decen (0,2 Mol) + Dibutylphosphit (0,1 Mol)

Bei jeder Reaktion wurden zwei Hauptreaktionsprodukte gewonnen, die dem Additionsprodukt von 1 Mol der Phosphorverbindung mit 1 bzw. 2 Mol des Olefins entsprechen. Die verschiedenen Dialkylalkanphosphonate und die analytischen Daten, durch welche sie gekennzeichnet wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Beispiel	Erzeugnis	Ausbeute*)	Siedepunkt	n _D ²⁰	Prozent Phosphor	
					gefunden	theoretisch
50	III Diäthylhexan-1-phosphonat	42 g (29%)	126°/10 mm	1,4297	13,2	13,5
	Diäthyl-2-butyloctan-1-phosphonat	37,5 g (17,5%)	Molekular-Destillation 100°	1,4466	13,5	10,1
55	IV Dibutylloctan-1-phosphonat	6,5 g (21,2%)	146-9°/1 mm	1,4394	9,26	10,1
	Dibutyl-2-hexyldecan-1-phosphonat	9,0 g (21,5%)	Molekular-Destillation 100°	1,4463	9,9	7,4
60	V Dibutyldecan-1-phosphonat	8,5 g (25,2%)	157°/1 mm	1,4426	8,0	9,3
	Dibutyl-2-octyldodecan-1-phosphonat	12,0 g (25,2%)	Molekular-Destillation 155°	1,4533	8,8	6,54
					5,8	
					5,9	

*) Berechnet auf das eingebrachte Phosphit.

875 045

6

Beispiel VI

Einleitung der Reaktion durch fotochemisch erzeugte freie Radikale

- Ein Reaktionsgemisch, aus 1 Mol 1-Octen, 1 Mol Dibutylphosphit und 8,9 Molprozent Aceton, berechnet auf das Phosphit, wurde 7 Stunden lang bei 25° einer ultravioletten Lichtquelle ausgesetzt. Der Refraktionsindex n_D^{20} stieg von 1,4150 auf 1,4397; durch Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes wurde Dibutyloctan-1-phosphonat, Siedepunkt 146 bis 152°/1,0 mm, n_D^{20} 1,4396, in einer Ausbeute von 54,5 % berechnet auf das eingebrachte Phosphit, und ein über 152° bei 1 mm Druck siedender Rückstand mit n_D^{20} 1,4542 in einer Ausbeute von 19 % gewonnen. Dibutyloctan-1-phosphonat wurde durch die folgende Analyse identifiziert:

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_3P$
%	
P 9,9 9,8	10,17
C 62,50 62,63	62,5
H 11,46 11,49	11,8
Molekulargewicht 304 ± 12	307

- Die folgende Analyse ergab, daß der Rückstand vorwiegend aus Dibutyl-2-hexyldodecan-1-phosphonat und Dibutylalkylphosphonaten bestand, die aus mehr als 2 Octan-Einheiten zusammengesetzt waren.

Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{54}O_3P$
%	
P 8,50 8,50	7,4
C 65,98 65,82	68,7
H 11,66 11,73	12,4
Molekulargewicht 516 ± 20	419

Beispiel VII

- Herstellung von Alkylestern von aliphatischen Äthern, die eine oder mehrere Phosphon-Gruppen enthalten

In einem geschlossenen Behälter wurde ein Reaktionsgemisch aus 0,16 Mol Dialkyläther, 0,32 Mol Dibutylphosphit und 4,0 Molprozent Di-tert-butylperoxyd ungefähr 16 Stunden auf 130° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde einer Vakuumdestillation bei einer Temperatur von 107° am Kopf der Destillationskolonne bei einem Druck von 10 mm, der Rückstand einer Molekulardestillation bei 156° und 1×10^{-5} mm Quecksilber unterworfen.

- Die folgenden Analysen zeigen, daß das Haupterzeugnis (Ausbeute 28 %; n_D^{20} 1,4592) eine Mischung von Bis-(dibutyl-3-phosphonpropyl)-äther und Dibutyl-3-phosphonpropyläther war.

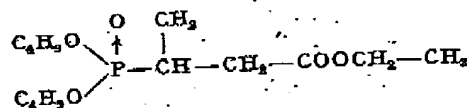
Gefunden	Berechnet für
%	$C_{14}H_{28}O_4P$ $C_{28}H_{56}O_7P_2$
C 54,39 54,44	57,5 54,4
H 9,44 9,42	9,9 9,9
P 11,9 11,9	10,6 13,2
Molekulargewicht 320 ± 15	292 486

Beispiel VIII

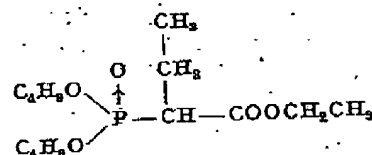
Herstellung von Dialkylcarbalkoxyalkylphosphonaten

In einem geschlossenen Behälter wurde ein Reaktionsgemisch aus 0,15 Mol Äthylcrotonat, 0,30 Mol Dibutylphosphit und 5 Molprozent Di-tert-butylperoxyd, berechnet auf das Phosphit, ungefähr 16 Stunden auf eine Temperatur von 130° erhitzt. Die nichtumgesetzten und die flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches wurden durch eine Vakuumdestillation bei einer Temperatur von 135° am Kopf der Kolonne unter einem Druck von 1 mm entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde dann durch Molekulardestillation bei 155° abgetrennt und hatte einen Berechnungsindex von n_D^{20} 1,4473.

Die folgende Analyse ergab, daß die Hauptreaktionsprodukte, die in einer Ausbeute von ungefähr 30 % erhalten wurden, Dibutylcarbäthoxypropanphosphonate waren:



Dibutyl-1-carbäthoxypropan-2-phosphonat und



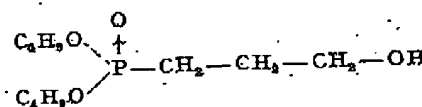
Dibutyl-1-Carbäthoxypropan-1-phosphonat.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{28}O_3P$
%	
C 53,0 53,1	54,6
H 9,3 9,3	9,4
P 9,6 9,9	10,1

Beispiel IX

Herstellung von Dialkylalkoxyalkyl-1-phosphonaten

1. Dibutyl-phosphonat: In einem geschlossenen Behälter wurde ein Reaktionsgemisch aus 0,15 Mol Äthylalkohol, 0,3 Mol Dibutylphosphit und 5 Molprozent Di-tert-butylperoxyd, berechnet auf die Menge Phosphit, ungefähr 16 Stunden auf eine Temperatur von 130° erhitzt. Die nichtumgesetzten und flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches wurden durch eine Vakuumdestillation bei einer Temperatur von 70° am Kopf der Kolonne unter einem Druck von 1 mm entfernt. Die folgende Analyse ergab als Hauptreaktionsprodukt Dibutyl-3-oxypentan-1-phosphonat abgetrennt durch Molekulardestillation bei 155° (Ausbeute ungefähr 30 %, gerechnet auf das Gewicht des Alkohols).



875 045

7

Gefunden %	Berechnet für $C_{11}H_{23}O_4P$
C 46,4 46,5	52,4
H 9,2 9,2	9,9
P 16,4 16,4	12,3
OH-Wert in Äqui- valenten für 100 g	0,33 0,4
Refraktionsindex n_D^{20}	1,4478

2. Dipropylphosphonat: In einem geschlossenen Behälter wurde ein Reaktionsgemisch aus 0,15 Mol Allylalkohol, 0,3 Mol Dipropylphosphit und 5 Molprozent Di-tert.-butylperoxyd (berechnet auf die Menge Phosphit) 16 Stunden auf eine Temperatur von 130° erhitzt. Die nichtumgesetzten und die flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches wurden durch eine Vakuumdestillation bei einer

Temperatur von 80° am Kopf der Kolonne unter einem Druck von 1 mm entfernt.

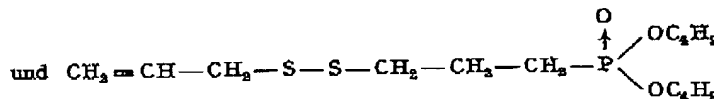
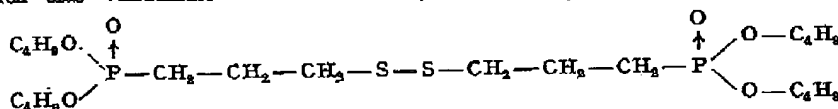
Die nachfolgende Analyse ergab als Hauptreaktionsprodukt durch Molekulardestillation bei 125° in einer Ausbeute von ungefähr 30%, gerechnet auf das Gewicht des Alkohols, Dipropyl-3-oxypentan-1-phosphonat, n_D^{20} 1,4502.

Gefunden %	Berechnet für $C_8H_{17}O_4P$
C 43,4 43,5	48,2
H 8,3 8,6	9,4
P 17,89 17,9	13,8

Beispiel X

Herstellung von Phosphonaten, welche Disulfidgruppen enthalten

Verbindungen, welche die Formeln



aufweisen, werden gewonnen, indem man eine Reaktionsmischung aus 1 Mol Diallyldisulfid, 2 Mol Dibutylphosphit und 0,1 Mol Di-tert.-butyldipermalonat 8 Stunden unter ständiger Bewegung auf ungefähr 55° hält. Die gewonnenen Phosphonate können durch eine fraktionierte Destillation oder durch chemische Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch gewonnen werden.

Beispiel XI

Herstellung eines Dialkylcycloalkanphosphonates

In einem geschlossenen Behälter wurde ein Reaktionsgemisch aus 0,20 Mol Cyclohexen, 0,40 Mol Dibutylphosphit und 3 Molprozent Di-tert.-butylperoxyd, berechnet auf die Phosphitmenge, ungefähr 16 Stunden auf eine Temperatur von 130° erhitzt. Die nichtumgesetzten Reaktionskomponenten und flüchtige Reaktionsprodukte wurden durch eine Vakuumdestillation entfernt. Die bei 134 bis 140° unter 1 mm Druck siedende Fraktion, die in einer Ausbeute von 40% gewonnen wurde (n_D^{20} 1,4548), besteht nach der folgenden Analyse vorwiegend aus Dibutylcyclohexanphosphonat

Gefunden %	Berechnet für $C_{14}H_{28}O_3P$
C 60,5 60,6	60,9
H 10,7 10,6	10,5
P 11,1 11,2	11,2
Molgewicht 275	276

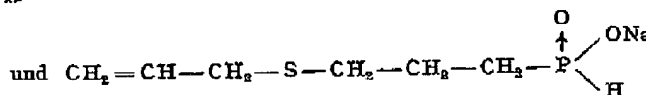
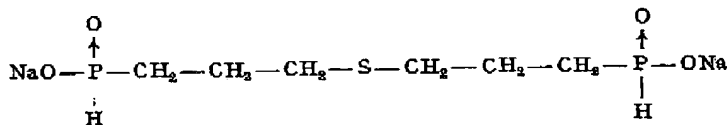
Der Phosphonatester wurde durch Einführen von trockenem Chlorwasserstoff bei einer Temperatur von 150 bis 200° hydrolysiert. Das Hydrolyseprodukt wurde als Cyclohexanphosphonsäure durch die folgende Analyse identifiziert:

Gefunden %	Berechnet für $C_6H_{12}O_3P$
C 44,0 44,1	43,9
H 8,0 8,2	7,9
P 18,6 18,6	18,9
Schmelzpunkt	159 bis 60°

Beispiel XII

Herstellung von Alkaliphosphinaten, die Sulfidgruppen enthalten

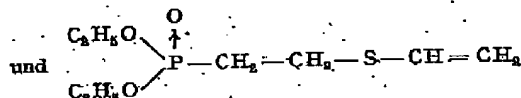
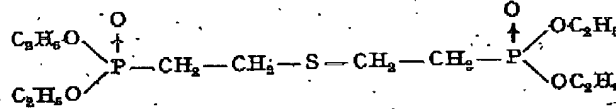
Verbindungen der Formeln



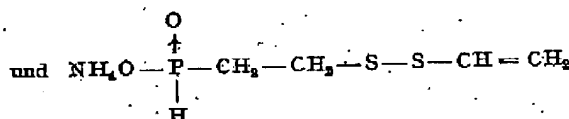
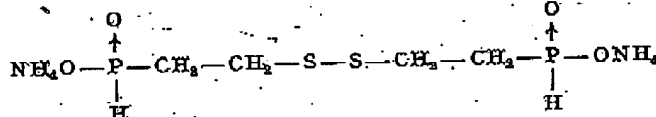
875 045

8

erhält man durch Erhitzen eines Reaktionsgemisches von 1 Mol Dialkylsulfid, 2 Mol Natriumhypophosphit und 0,1 Mol Di-tert.-butylperoxyd auf 120° während etwa 8 Stunden. Die gewonnenen Phosphinate bleiben als Rückstand nach einer Vakuumdestillation der Reaktionsprodukte zurück.



können durch Erhitzen einer Mischung von 1 Mol Divinylsulfid, 2 Mol Diäthylphosphit und 0,1 Mol Di-tert.-butyldipermalonat auf 40° während ungefähr 8 Stunden gewonnen werden. Die gewonnenen Phosphonatester verbleiben nach einer Vakuumdestillation der Reaktionsprodukte als Rückstand.



werden durch Erhitzen einer Mischung von 1 Mol Divinylsulfid, 2 Mol Ammoniumhypophosphit und 0,1 Mol Di-tert.-butylperoxyd auf 120° während etwa 8 Stunden hergestellt. Die gewonnenen Phosphinatsalze erhält man als Rückstand nach einer Vakuumdestillation der Reaktionsprodukte.

Beispiel XV

Die Addition von die (H—P→O)-Gruppe enthaltenden Verbindungen zu Mischungen von ungesättigten Verbindungen

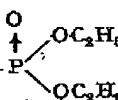
A. Die Addition eines Esters: 36,4 g (etwa 0,2 Mol) durch Spaltung aus Erdölparaffin gewonnene Olefine mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen je Molekül wurden mit 66,4 g (0,4 Mol) Dipropylphosphit und 3,8 ccn (5 Molprozent, berechnet auf das Phosphit), Di-tert.-butylperoxyd auf 130° erhitzt und 16 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten.

Die flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches wurden durch Vakuumdestillation entfernt. Die gebildeten gemischten Dipropyl-C₈₋₁₈-alkanphosphonate wurden nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile durch Vakuumdestillation bei 156° und 1 mm Hg in Form eines leicht viskosen Öls mit einem Refraktionsindex von n_D^{20} 1,4602 gewonnen, welches gegenüber Brom in Tetrachlorkohlenstoff sich als gesättigt erwies. Die Ausbeute betrug 55 %.

Beispiel XIII

Herstellung von Phosphonaten, die Sulfidgruppen enthalten

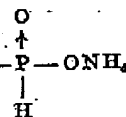
Verbindungen der Formeln



Beispiel XIV

Herstellung von phosphinsäuren Salzen, die Disulfidgruppen enthalten

Verbindungen der Formeln



B. Die Addition eines Salzes: Eine durch Spaltung aus Erdöl gewonnene Mischung von Olefinen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül wurde in der in Beispiel I beschriebenen Reaktion an Stelle des 1-Octens verwendet.

Durch Verdünnung der Reaktionsprodukte mit Wasser wurden die gemischten Natrium-C₈₋₁₈-alkanphosphinate in Form eines weichen wachsartigen Stoffes abgetrennt, der gute reinigende Eigenschaften aufwies.

Beispiel XVI

Addition von Phosphinaten zu ungesättigten Verbindungen

A. Die Addition eines Esters einer Phosphinsäure: Eine Mischung von 0,2 Mol 1-Octen und 0,2 Mol Äthylbenzolphosphinat mit 5 Molprozent Di-tert.-butylperoxyd wurde auf 130° erhitzt und 17 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Vor dem Erhitzen bestand die Mischung aus zwei Schichten, nach 17 Stunden hatte sich aber eine homogene Lösung gebildet. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1 molarer Kaliumcarbonatlösung ausgewaschen, um etwa nicht-umgesetztes Äthylbenzolphosphinat zu entfernen, und bei Unterdruck destilliert. Das Reaktionsprodukt, der Äthylester von Phenyläthylphosphinsäure, wurde in einer Ausbeute von 19 % erhalten und hatte die folgende Zusammensetzung:

875 045

9

Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{27}O_2P$
%		
C	68,8 69,2	68,1
H	10,0 9,9	9,6
P	10,4 10,5	11,0
Molegewicht 292		282

B. Addition eines Salzes einer Phosphinsäure: Natrium-n-hexan-1-phosphinat wurde hergestellt durch Erhitzen einer Mischung von 42,4 g (0,4 Mol) Natriumhypophosphit, 50 ccm (0,4 Mol) 1-Hexen, 0,426 g (0,0018 Mol) 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan und 50 ccm Methanol auf 125° in einer rostfreien Stahlbombe, wobei diese Temperatur während $\frac{3}{4}$ Stunden aufrechterhalten wurde. Bei diesen Bedingungen verläuft die Addition quantitativ und die Bombe enthält dementsprechend 0,4 Mol Natrium-n-hexan-1-phosphinat.

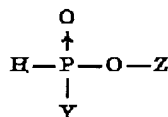
Ohne den Inhalt der Bombe zu entfernen, wurden weitere 50 ccm 1-Hexen und 0,426 g 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan zugesetzt. Die Bombe wurde dann weitere $\frac{3}{4}$ Stunden auf 125° gehalten.

Bei Verdünnung der Reaktionskomponenten auf 500 ccm mit Wasser trennten sich nur 30 ccm der zweiten 50 ccm 1-Hexen ab.

Die Reaktion zwischen 1-Hexen und Natrium-n-hexan-1-phosphinat zur Gewinnung von Natrium-di-(n-hexan)-1-phosphinat ergab also eine Überführung von 60% des verwendeten 1-Hexens.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung organischer Phosphate und Phosphonate, dadurch gekennzeichnet, daß olefinische Verbindungen mit Verbindungen, welche die Gruppe $H-P-O-Z$, vorteilhafter die Gruppe



enthalten, wobei Z ein einwertiges Kohlenwasserstoffradikal ohne aliphatische Doppelbindungen oder ein anorganisches Kation und Y Wasserstoff, ein einwertiges Kohlenwasserstoffradikal ohne aliphatische Doppelbindungen, oder die Gruppe $O-Z$ mit der obigen Bedeutung für Z bedeuten, umgesetzt werden in Gegenwart freier organischer Radikale bei einer Temperatur vorzugsweise zwischen etwa 0 und 200°, insbesondere zwischen 50 und 150°, und gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie niederen Alkanolen, paraffinischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als phosphorhaltige Komponenten Salze der unterphosphorigen Säure, vorzugsweise Ammonium- oder Alkalihypophosphit, oder Ester der unterphosphorigen Säure oder einer organischen Phosphinsäure verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als phosphorhaltige Komponenten Salze oder Ester der phosphorigen Säure, vorzugsweise Dialkylester der phosphorigen Säure verwendet werden, deren Alkylradikale bis etwa 8 Kohlenstoffatome enthalten.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als olefinische Ausgangskomponenten olefinische Kohlenwasserstoffe, insbesondere 1-Alkene, Äther, Alkohole, Ester, insbesondere Alkylalkanoate, Sulfide oder Disulfide mit bis etwa 20 Kohlenstoffatomen im Molekül verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die freien Radikale während der Reaktion im Reaktionsgemisch aus in Mengen von etwa 0,5 bis 10 Molprozent zugesetzten und bei etwa 0 bis 200° thermisch oder fotochemisch zersetzlichen organischen Verbindungen, insbesondere organischen Peroxyden, vorzugsweise solchen Peroxyden, die mindestens 1 Kohlenstoffatom mit 3 Kohlenstoffatomen und der Peroxydgruppe verbunden enthalten, erzeugt werden.